

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b><br><b>A01N 59/20, 25/04</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/24259</b><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 4 mai 2000 (04.05.00)  |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02036<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 24 août 1999 (24.08.99)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>98/13381 26 octobre 1998 (26.10.98) FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ACTION PIN [FR/FR]; 30, rue Gambetta, F-40100 Dax (FR).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> DUFAU, Ghislain [FR/FR]; La Grange aux Palombes, Route des Artificiers, F-40100 Dax (FR). BARSACQ, Michel [FR/FR]; 6, rue de la Tannerie, F-40100 Dax (FR). MOLLA, Gérard [FR/FR]; 3, rue Joseph Barsacq Mongis, F-40100 Dax (FR).<br><b>(74) Mandataire:</b> MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR). |           | <b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title:</b> LIQUID COMPOSITION WITH FUNGICIDE, BACTERICIDAL AND BACTERIOSTATIC ACTIVITY<br><b>(54) Titre:</b> COMPOSITION LIQUIDE A ACTIVITE FONGICIDE, BACTERICIDE OU BACTERIOSTATIQUE<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention concerns a phytosanitary fungicide, bactericidal or bacteriostatic composition comprising at least a mineral salt, a copper oxide or hydroxide suspended in an aqueous emulsion of at least a terpene derivative.</p> <b>(57) Abrégé</b><br><p>Cette invention concerne une composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.</p>   |           |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakstan                                     | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

## Composition liquide à activité fongicide, bactéricide ou bactériostatique

La présente invention a pour objet une composition liquide à  
5 activité fongicide, bactériostatique ou bactéricide ainsi que des procédés pour la préparation et la mise en œuvre de la composition.

Il est connu d'utiliser depuis longtemps des produits  
phytopharmaceutiques à base de sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de  
cuivre, notamment pour leurs propriétés fongicides (mildiou de la vigne, ...)  
10 mais également leur pouvoir bactéricide (déperissement bactérien des  
pêchers et abricotiers, bactériose à pseudomonas des pommiers et poiriers,  
...) ou bactériostatique qui empêche l'installation de maladies bactériennes.

L'activité fongicide et bactéricide du cuivre dépend de la nature  
du composé cuprique et de la qualité de sa fabrication.

15 On utilise depuis plus d'un siècle la "bouillie bordelaise" pour le  
traitement de la vigne. D'abord préparée par le viticulteur, puis fabriquée de  
manière industrielle, elle est obtenue en neutralisant avec précision une  
solution de sulfate de cuivre par un lait de chaux. Cette bouillie, amenée à  
neutralité (pH = 7) est ensuite séchée, broyée et micronisée.

20 Parmi les autres produits à base de cuivre, on peut citer  
l'oxychlorure de cuivre, l'hydroxyde de cuivre, le carbonate de cuivre, l'oxyde  
cuivreux, ...

Ces sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre, utilisés  
seuls ou en combinaison avec d'autres composés se présentent  
25 généralement sous la forme de poudres mouillables, granulés dispersibles,  
suspensions concentrées, poudre pour poudrage, etc..

Les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre peuvent  
également être associés à des fongicides minéraux, notamment le soufre ou  
organiques pour former dans ce dernier cas des organo-cupriques.

30 Parmi les matières actives organiques, on peut notamment citer  
le folpel, le manèbe, le mancozèbe, le propinèbe, le zinèbe, le cymoxanil, le  
metirame-zinc.

Les formulations se présentent sous les formes décrites ci-  
dessus.

35 En dehors des poudres pour poudrage, les autres compositions  
comprennent généralement des agents tensioactifs, mouillants, dispersants,  
émulsionnants, anti-mousse, etc... qui contribuent à la stabilité des

formulations puis à la mise en œuvre des produits et en particulier à leur dispersion dans l'eau pour l'obtention de bouillies de traitement.

En complément du choix des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre et de la sélection des tensioactifs, les formateurs  
5 cherchent à améliorer l'efficacité des produits car le degré de protection d'un composé cuprique contre les attaques de champignons et de bactéries est en étroite relation avec l'aptitude de celui-ci à saturer la surface du végétal par formation d'un film microscopique de particules. L'adhérence au végétal suivie d'une résistance aux pluies élevées est également l'un des objectifs recherché  
10 par les fabricants.

Depuis quelques temps et en particulier pour le traitement de la vigne, de nombreux produits utilisant l'hydroxyde de cuivre comme matière active apparaissent sur le marché.

L'optimisation des formulations à base d'hydroxyde de cuivre, en particulier des suspensions concentrées, a été faite par :

- la recherche d'une structure particulière des particules : fines aiguilles cristallisées, structure aciculaire ;
- l'amélioration de la réduction de leur taille obtenue par micronisation ou par un procédé chimique de fabrication de l'hydroxyde de  
20 cuivre, celle-ci pouvant atteindre de 0,3 à 0,4  $\mu\text{m}$  ;
- le choix des tensioactifs et des co-formulants capables de stabiliser la formulation et d'en augmenter l'efficacité.

FR 2 599 592 décrit des formulations liquides pour le traitement préventif et curatif des maladies cryptogamiques de type oïdium comportant  
25 une substance active minérale lipophile consistant en du soufre broyé fin ou micronisé, en suspension dans un liquide composé d'un mélange d'huile de pin et d'eau, l'huile de pin améliorant l'efficacité du soufre.

Les travaux des inventeurs ayant abouti à la présente invention ont permis d'établir que l'efficacité des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes  
30 de cuivre pouvait être, de manière surprenante, améliorée lorsque ceux-ci étaient associés à un dérivé terpénique.

Cette découverte est inattendue dans la mesure où l'homme du métier ne s'attendait pas à ce que l'efficacité des sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre soit améliorée par l'addition de dérivés terpéniques en  
35 raison de la différence de nature physicochimique entre les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre d'une part, et l'espèce métallique soufre d'autre part, notamment en raison du fait que le soufre est essentiellement

lipophile, alors que les sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre sont essentiellement hydrophiles.

5 L'invention a pour objet une composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.

Les émulsions aqueuses couvrent également les microémulsions.

10 Le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre consiste en l'un ou un mélange de ceux mentionnés précédemment, l'hydroxyde de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) étant préféré.

Les dérivés terpéniques au sens de la présente invention sont des molécules organiques contenant dix atomes de carbone dans leur structure.

15 Il s'agit donc essentiellement des monoterpènes.

Les dérivés terpéniques peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

On peut citer notamment les exemples suivants :

20 1) les carbures terpéniques :

a) carbures terpéniques acycliques : myrcène, alloöcymène... ;

b) carbures terpéniques monocycliques : dipentène, terpinolène, p-cymène, limonène... ;

25 c) carbures terpéniques bicycliques :  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène ou  $\delta$ -3-carène... ;

2) les composés suivants :

a - les dérivés oxydés : cinéols ;

b- les alcools terpéniques : bornéol, fenchol, menthanol, terpinéols, géraniol, terpinène-1 ol-4, ... ;

30 c - les aldéhydes et les cétones : camphre, fenchone ;

3) les mélanges des produits précédemment cités ;

4) les huiles essentielles contenant les mélanges précédents en différentes proportions, par exemple l'huile essentielle de *Malalenca alternifolia* (ou tea-tree oil) ;

35 5) les huiles de pin d'origine naturelle ou de synthèse qui sont définies comme étant des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques.

On préfère tout particulièrement l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

La suspension selon l'invention contient avantageusement également au moins un agent tensioactif pour ses propriétés émulsifiantes, mouillantes, inhibitrices de la croissance de cristaux, etc ...

On peut utiliser un tensioactif anionique, cationique, amphotère, zwitterionique et/ou non ionique.

On préfère les tensioactifs anioniques et non ioniques seuls ou en mélange.

Les composés suivants conviennent particulièrement bien au but de l'invention :

- acides gras éthoxylés,
- alcools gras éthoxylés,
- alkyl benzène sulfonate de calcium,
- alkyl naphtalène-sulfonates,
- alkyl phénols éthoxylés,
- copolymères séquencés OE/OP,
- copolymères séquencés OP/OE,
- diisopropyl naphtalène sulfonates,
- diméthyl naphtalène sulfonates,
- di-n-butyl naphtalène sulfonates,
- dodécylphénols éthoxylés,
- dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides et/ou sels)
- esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- esters phosphoriques de polyarylphénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- huile de ricin éthoxylée,
- isopropyl naphtalène sulfonates,
- lignosulfonates,
- méthyl dinaphtalène sulfonates,
- méthyl naphtalène sulfonates,
- n-butyl naphtalène sulfonates,
- octyl phénols éthoxylés,
- phényl sulfonates,

- polyalkyl naphtyl méthane sulfonates,
- polyacrylates,
- polyaryl phénols éthoxylés,
- polycarboxylates,
- 5 - polyvinylpyrrolidone et ses dérivés,
- sels de condensats crésol-formol sulfonés,
- sels de condensats d'acide naphtalène sulfonique,
- sels de copolymères acide acrylique – ester acrylique,
- sels de copolymères acide maléique – oléfine,
- 10 - sels de copolymères anhydride maléique –isobutylène,
- sulfates d'alkyl phénols éthoxylés,
- sulfates de polyaryl phénol éthoxylés,
- sulfosuccinates,
- taurates,
- 15 - tristyryl phénols éthoxylés...

Les suspensions concentrées de la présente invention comprennent avantageusement de 200 à 600 g/l, préférentiellement 300 à 500 g/l de cuivre, du sel minéral, de l'oxyde ou de l'hydroxyde de cuivre  
20 exprimé par rapport à l'élément cuivre. Les teneurs en terpènes des formulations sont comprises entre 50 et 400 g/l, préférentiellement 80 à 200 g/l.

Les teneurs en tensioactif(s) des formulations sont comprises entre 20 et 100 g/l, préférentiellement 30 à 60 g/l.

25 Les compositions liquides de l'invention, également appelées suspensions concentrées ou "flow" peuvent être préparées en micronisant la matière active, éventuellement mélangée avec une partie ou l'ensemble des autres ingrédients, par passage dans un broyeur spécifique (par exemple, un broyeur à billes du type ®DYNO-MILL) jusqu'à obtention d'une suspension  
30 homogène stable.

La micronisation mécanique peut être évitée et un simple mélange peut être suffisant si l'on utilise une matière active déjà micronisée soit mécaniquement, soit par le procédé de synthèse. Dans l'un ou l'autre cas, la micronisation est conduite jusqu'à obtention d'un diamètre de particules de  
35 sels minéraux, oxydes ou hydroxydes de cuivre non supérieur à 6 µm.

Un exemple d'hydroxyde de cuivre pouvant convenir pour la préparation d'une composition par simple mélange est l'hydroxyde de cuivre

technique fabriqué par NORDDEUTSCHE AFFINERIE commercialisé par URANIA AGROCHEM GmbH.

On peut également utiliser un hydroxyde de cuivre préparé conformément aux procédés décrits dans US 3,194,749 et US 4,944,935.

5 Les compositions de l'invention ont une activité fongicide, bactéricide ou bactériostatique nettement améliorée par rapport aux compositions de l'état de la technique ne contenant pas de dérivé terpénique.

Ce gain d'efficacité permet de réduire les quantités de cuivre appliqué sur les plantes lors des traitements.

10 Cette réduction de dose est très avantageuse car elle permet de réduire l'action parfois dépressive que l'ion cuivre exerce sur les plantes et la phytotoxicité de celui-ci à l'égard de certains végétaux.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un dérivé terpénique pour améliorer l'efficacité d'un sel minéral, d'un oxyde ou d'un hydroxyde de cuivre dans une composition phytosanitaire, notamment fongicide, bactéricide ou bactériostatique.

20 L'invention a de plus pour objet un procédé de traitement de plantes par un produit à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre, caractérisé en ce que l'on vaporise sur la plante à traiter une quantité efficace de bouillie préparée par mélange aqueux d'une composition de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse contenant au moins un dérivé terpénique.

25 On donnera ci-après des exemples de compositions à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre et de terpène selon l'invention ainsi que les résultats obtenus avec celles-ci sur le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*).



### Exemples 1 à 3 de compositions selon l'invention

|   | Formule A                           |           | Formule B |           | Formule C |           |
|---|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|   | Teneur en cuivre : de 300 à 310 g/l |           |           |           |           |           |
| Hydroxyde de cuivre                                 | 36,76 %                             | 501 g/l   | 36,76 %   | 500 g/l   | 36,76 %   | 500 g/l   |
| Huile de pin (à 90 % d'alcools terpéniques)         | 6,60 %                              | 90 g/l    | 9,78 %    | 133 g/l   | 12,94 %   | 176 g/l   |
| Urée  | 4,00 %                              | 54,5 g/l  | 4,00 %    | 54,4 g/l  | 4,00 %    | 54,4 g/l  |
| TENSIOFIX® BCZ (alcool sulfaté)                     | 1,00 %                              | 13,6 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  |
| TENSIOFIX® LX (lignosulfonate)                      | 1,00 %                              | 13,6 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  |
| TENSIOFIX® D40 (tensioactif cationique/non ionique) | 1,00 %                              | 13,6 g/l  | 1,00%     | 13,6 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  |
| Antimousse silicone                                 | 0,05 %                              | 0,7 g/l   | 0,05 %    | 0,7 g/l   | 0,05 %    | 0,7 g/l   |
| BARAGEL® 24   | 1,50 %                              | 20,5 g/l  | 1,00 %    | 13,6 g/l  | 0,50 %    | 6,8 g/l   |
| Eau   | 48,09 %                             | 656,1 g/l | 45,41 %   | 617,5 g/l | 42,75 %   | 581,4 g/l |

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre : 62,05 %)

Composition préparée par mélange des différents ingrédients puis micronisation par passage dans un broyeur du type ®DYNO-MILL.

TENSIOFIX® : marque déposée OMNICHEM

BARAGEL® : marque déposée NL-CHEMICAL

Exemple 4 : Exemple de composition selon l'invention

|   | Formule D                    |           |
|---|------------------------------|-----------|
|   | Teneur en cuivre : 396,1 g/l |           |
| Hydroxyde de cuivre   | 43,55 %                      | 659 g/l   |
| Huile de pin (à 90 % d'alcools terpéniques)                                   | 8,62 %                       | 130,5 g/l |
| Phosphate de polyarylphénol éthoxylé et neutralisé à la triéthanolamine       | 1,67 %                       | 25,3 g/l  |
| Solution aqueuse à 35 % d'un sel sodique d'un condensat crésol-formol sulfoné | 4,91 %                       | 74,3 g/l  |
| Monocéthylène glycol  | 5,84 %                       | 88,4 g/l  |
| Hétéropolysaccharide du type gomme de xanthane                                | 0,11 %                       | 1,7 g/l   |
| Antimousse siliconé   | qs                           | qs        |
| Eau   | qsp 100                      | qsp 100   |

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre = 62,4 %) commercialisé par URANIA AGROCHEM GmbH

- Granulométrie
  - < 13 µm : 100 %
  - < 6,6 µm : 92,4 %
  - < 4,7 µm : 81,5 %
  - < 3,3 µm : 64,8 %
  - < 2,4 µm : 47,6 %

Composition préparée par simple mélange des différents ingrédients.

Exemple 5 : Exemple de composition selon l'invention

|   | Formule E                  |           |
|---|----------------------------|-----------|
|   | Teneur en cuivre : 407 g/l |           |
| Hydroxyde de cuivre   | 45,00 %                    | 691,2 g/l |
| Huile de pin (à 90 % d'alcools terpéniques)                                   | 7,80 %                     | 119,8 g/l |
| Phosphate de polyarylphénol éthoxylé et neutralisé à la triéthanolamine       | 2,20 %                     | 33,8 g/l  |
| Solution aqueuse à 35 % d'un sel sodique d'un condensat crésol-formol sulfoné | 5,00 %                     | 76,8 g/l  |
| Glycérol  | 1,40 %                     | 21,5 g/l  |
| Urée  | 6,00 %                     | 92,2 g/l  |
| Antimousse siliconé   | qs                         | qs        |
| Hétéropolysaccharide du type gomme de xanthane                                | 0,125 %                    | 1,9 g/l   |
| Eau   | qsp 100                    | qsp 100   |

Matière active : hydroxyde de cuivre technique (teneur en cuivre = 62,88%)  
Composition préparée par mélange des différents ingrédients puis micronisation par passage dans un broyeur à billes du type  
®DYNO-MILL.

**Exemple 6 : Résultats d'expérimentation sur mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*)**

**- 1er essai : Notations sur feuilles**

|  | Dose/ha<br>de<br>Produit | Doses/ha |              | % de dégâts sur feuilles  |                           |
|--|--------------------------|----------|--------------|---------------------------|---------------------------|
|  |                          | Cuivre   | Huile de pin | 1 <sup>ère</sup> notation | 2 <sup>ème</sup> notation |
| TNT                                      | /                        | /        | /            | 68,75 %                   | 97,50 %                   |
| Formule B                                | 5 l                      | 1500 g   | 665 g        | 43,75 %                   | 83,75 %                   |
| Formule C                                | 5 l                      | 1500 g   | 880 g        | 40,63 %                   | 84,38 %                   |
| Formule A                                | 7,5 l                    | 2250 g   | 675 g        | 43,13 %                   | 85,63 %                   |
| Formule B                                | 7,5 l                    | 2250 g   | 998 g        | 29,38 %                   | 70,63 %                   |
| Formule C                                | 7,5 l                    | 2250 g   | 1320 g       | 26,25 %                   | 68,13 %                   |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 8,8 l                    | 3000 g   | /            | 38,13 %                   | 82,50 %                   |
| Formulation WP<br>(état de la technique) | 6 kg                     | 3000 g   | /            | 42,50 %                   | 78,13 %                   |

Etude sur jeunes plants

Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT : témoin non traité    SC : suspension concentrée

WP : poudre mouillable

- 2ème essai : Notations sur grappes

|  | Dose/ha<br>de<br>Produit | Doses/ha |                 | 1ère notation |           | 2ème notation |           |
|--|--------------------------|----------|-----------------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|  |                          | Cuivre   | Huile de<br>pin | Intensité     | Fréquence | Intensité     | Fréquence |
| TNT                                      | /                        | /        | /               | 72,85 %       | 14,29 %   | 98,20 %       | 58,68 %   |
| Formule D                                | 5 l                      | 2050 g   | 650 g           | 6,41 %        | 0,33 %    | 27,50 %       | 2,29 %    |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 6,7 l                    | 2030 g   | /               | 9,09 %        | 0,75 %    | 36,03 %       | 2,82 %    |

Etude sur plants fructifères  
Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon  
Essais sous brumisation avec contaminations artificielles  
TNT : témoin non traité    SC : suspension concentrée

**- 3ème essai : Notations sur feuilles**

|  | Dose/ha de<br>Produit | Doses/ha |              | % de dégâts<br>sur feuilles | % de<br>défoliation |
|--|-----------------------|----------|--------------|-----------------------------|---------------------|
|  |                       | Cuivre   | Huile de pin |                             |                     |
| Formule D                                | 5 L                   | 2050 g   | 650 g        | 22,50 %                     | 48,75 %             |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 6,7 l                 | 2030 g   | /            | 36,25 %                     | 60,00 %             |

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Cabernet - Sauvignon

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

SC : suspension concentrée

**- 4ème essai : Notations sur feuilles**

|  | Dose/ha<br>de<br>Produit | Doses/ha |                 | 1ère notation |           | 2ème notation |           | 3ème notation |           |
|--|--------------------------|----------|-----------------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|  |                          | Cuivre   | Huile<br>de pin | Intensité     | Fréquence | Intensité     | Fréquence | Intensité     | Fréquence |
| TNT                                      | /                        | /        | /               | 15,0 %        | 64,5 %    | 62,83 %       | 99,0 %    | 58,65 %       | 84,0 %    |
| Formule E                                | 4 l                      | 1630 g   | 480 g           | 1,8 %         | 6,8 %     | 1,63 %        | 16,0 %    | 1,47 %        | 14,3 %    |
| Formule E                                | 5 l                      | 2040 g   | 600 g           | 1,5 %         | 6,8 %     | 0,90 %        | 9,0 %     | 1,33 %        | 15,0 %    |
| Formule E                                | 6,25 l                   | 2540 g   | 750 g           | 2,2 %         | 8,5 %     | 1,22 %        | 11,5 %    | 1,16 %        | 11,0 %    |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 7 l                      | 2520 g   | /               | 2,0 %         | 8,8 %     | 2,20 %        | 19,0 %    | 1,91 %        | 15,3 %    |

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Grenache

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT : témoin non traité

SC : suspension concentrée

5ème essai : Notations sur grappes

|  | Dose/ha<br>de<br>Produit | Doses/ha |              | 1ère notation |           | 2ème notation |           |
|--|--------------------------|----------|--------------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|  |                          | Cuivre   | Huile de pin | Intensité     | Fréquence | Intensité     | Fréquence |
| TNT                                      | /                        | /        | /            | 9,90 %        | 57,5 %    | 67,70 %       | 99,8 %    |
| Formule E                                | 4 l                      | 1630 g   | 480 g        | 0,20 %        | 2,3 %     | 7,05 %        | 42,8 %    |
| Formule E                                | 5 l                      | 2040 g   | 600 g        | 0,15 %        | 2,6 %     | 7,30 %        | 36,3 %    |
| Formule E                                | 6,25 l                   | 2540 g   | 750 g        | 0,01 %        | 0,5 %     | 1,70 %        | 14,8 %    |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 7 l                      | 2520 g   | /            | 0,09 %        | 1,5 %     | 4,10 %        | 29,5 %    |

Etude sur plants fructifères  
Vigne, cépage Grenache  
Essais sous brumisation avec contaminations artificielles  
TNT : témoin non traité                      SC : suspension concentrée

- **6ème essai : Notations sur feuilles**

|  | Dose/ha<br>de<br>Produit | Doses/ha |                 | 1ère notation |           | 2ème notation |           | 3e notation |           |
|--|--------------------------|----------|-----------------|---------------|-----------|---------------|-----------|-------------|-----------|
|  |                          | Cuivre   | Huile de<br>pin | Intensité     | Fréquence | Intensité     | Fréquence | Intensité   | Fréquence |
| TNT                                      | /                        | /        | /               | 24,3 %        | 84,5 %    | 27,83 %       | 97,8 %    | 27,34 %     | 91,8 %    |
| Formule E                                | 4 l                      | 1630 g   | 480 g           | 0,6 %         | 3,5 %     | 0,90 %        | 4,5 %     | 0,35 %      | 2,3 %     |
| Formule E                                | 5 l                      | 2040 g   | 600 g           | 0,2 %         | 2,3 %     | 0,23 %        | 2,3 %     | 0,17 %      | 1,3 %     |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 7 l                      | 2520 g   | /               | 0,2 %         | 2,0 %     | 0,45 %        | 2,0 %     | 0,18 %      | 2,0 %     |

Etude sur plants fructifères

Vigne, cépage Grenache

Essais sous brumisation avec contaminations artificielles

TNT : témoin non traité                      SC : suspension concentrée



7ème essai : Notations sur grappes

|  | Dose/ha de<br>Produit | Doses/ha |              | Intensité | Fréquence |
|--|-----------------------|----------|--------------|-----------|-----------|
|  |                       | Cuivre   | Huile de pin |           |           |
| TNT                                      | /                     | /        | /            | 6,5 %     | 39,8 %    |
| Formule E                                | 4 l                   | 1630 g   | 480 g        | 0,1 %     | 0,8 %     |
| Formule E                                | 5 l                   | 2040 g   | 600 g        | 0,1 %     | 0,4 %     |
| Formule E                                | 6,25 l                | 2540 g   | 750 g        | 0,0 %     | 0,4 %     |
| Formulation SC<br>(état de la technique) | 7 l                   | 2520 g   | /            | 0,1 %     | 0,9 %     |

Etude sur plants fructifères  
Vigne, cépage Grenache  
Essais sous brumisation avec contaminations artificielles  
TNT : témoin non traité                      SC : suspension concentrée

### REVENDEICATIONS

5 1. Composition phytosanitaire, fongicide, bactéricide ou bactériostatique comprenant au moins un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.

10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre est choisi parmi l'hydroxyde de cuivre, l'oxychlorure de cuivre, le carbonate de cuivre, l'oxyde cuivreux et leurs mélanges.

15 3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre est l'hydroxyde de cuivre.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 200 à 600 g/l, avantageusement de 300 à 500 g/l de cuivre, sous forme de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le diamètre des particules de sels minéraux, d'oxydes ou d'hydroxydes de cuivre n'est pas supérieur à 6 µm.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un monoterpène ou un mélange de monoterpènes.

35 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est choisi parmi les carbures terpéniques, les dérivés oxydés des carbures terpéniques, les alcools terpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et leurs mélanges.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un mélange de carbures terpéniques et d'alcools terpéniques.

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile essentielle.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 50 à 400 g/l, avantageusement de 80 à 200 g/l de dérivé(s) terpénique(s).

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent tensioactif.

25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 20 à 100 g/l, avantageusement de 20 à 100 g/l d'agent(s) tensioactif(s).

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les :

- 30
- acides gras éthoxylés,
  - alcools gras éthoxylés,
  - alkyl benzène sulfonate de calcium,
  - alkyl naphtalène-sulfonates,
  - alkyl phénols éthoxylés,

35

  - copolymères séquencés OE/OP,
  - copolymères séquencés OP/OE,
  - diisopropyl naphtalène sulfonates,

- diméthyl naphtalène sulfonates,
- di-n-butyl naphtalène sulfonates,
- dodécylphénols éthoxylés,
- dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- 5 - esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides et/ou sels)
- esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- esters phosphoriques de polyarylphénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- 10 - huile de ricin éthoxylée,
- isopropyl naphtalène sulfonates,
- lignosulfonates,
- méthyl dinaphtalène sulfonates,
- 15 - méthyl naphtalène sulfonates,
- n-butyl naphtalène sulfonates,
- octyl phénols éthoxylés,
- phényl sulfonates,
- polyalkyl naphtyl méthane sulfonates,
- 20 - polyacrylates,
- polyaryl phénols éthoxylés,
- polycarboxylates,
- polyvinylpyrrolidone et ses dérivés,
- sels de condensats crésol-formol sulfonés,
- 25 - sels de condensats d'acide naphtalène sulfonique,
- sels de copolymères acide acrylique – ester acrylique,
- sels de copolymères acide maléique – oléfine,
- sels de copolymères anhydride maléique –isobutylène,
- sulfates d'alkyl phénols éthoxylés,
- 30 - sulfates de polyaryl phénol éthoxylés,
- sulfosuccinates,
- taurates,
- tristyryl phénols éthoxylés...

35 16. Procédé de préparation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes par l'étape suivante :

- on micronise le sel minéral, l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre et les autres ingrédients de la composition, jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable dont la taille des particules est inférieure à 6 µm.

5

17. Procédé de préparation d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 15, caractérisé par l'étape suivante :

- on mélange un sel minéral, un oxyde ou un hydroxyde de cuivre dont le diamètre n'est pas supérieur à 6 µm avec les autres ingrédients de la composition jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable.

10

18. Utilisation d'un dérivé terpénique pour améliorer l'efficacité d'un sel minéral, d'un oxyde ou d'un hydroxyde de cuivre dans une composition phytosanitaire, notamment fongicide, bactéricide ou bactériostatique.

15

19. Procédé de traitement de plantes par un produit à base de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre, caractérisé en ce que l'on vaporise sur la plante à traiter une quantité efficace de bouillie préparée par mélange aqueux d'une composition de sel minéral, d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre en suspension dans une émulsion aqueuse contenant au moins un dérivé terpénique.

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/02036

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N59/20 A01N25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                      | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 517 569 A (LES DÉRIVÉS RÉSINIQUES ET TERPÉNIQUES) 9 December 1992 (1992-12-09)<br>---                              |                       |
| A          | WO 95 07807 A (THE HORTICULTURE AND FOOD RESEARCH INSTITUTE OF NEW ZEALAND LIMITED) 23 March 1995 (1995-03-23)<br>----- |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02036

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0517569 A                              | 09-12-1992          | FR 2677222 A               | 11-12-1992          |
| WO 9507807 A                              | 23-03-1995          | AU 7667494 A               | 03-04-1995          |
|   |                     | ZA 9407154 A               | 15-03-1996          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dr. de internationale No  
PCT/FR 99/02036

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A01N59/20 A01N25/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                         | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A           | EP 0 517 569 A (LES DÉRIVÉS RÉSINIQUES ET TERPÉNIQUES) 9 décembre 1992 (1992-12-09)<br>----                            |                               |
| A           | WO 95 07807 A (THE HORTICULTURE AND FOOD RESEARCH INSTITUTE OF NEW ZEALAND LIMITED) 23 mars 1995 (1995-03-23)<br>----- |                               |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fort, M



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Code internationale No

PCT/FR 99/02036

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0517569 A                                    | 09-12-1992             | FR 2677222 A                            | 11-12-1992             |
| WO 9507807 A                                    | 23-03-1995             | AU 7667494 A                            | 03-04-1995             |
|   |                        | ZA 9407154 A                            | 15-03-1996             |